

BEST AVAILABLE COPY

2

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 10/02

C08F 4/70

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02104273. X

[43] 公开日 2002 年 10 月 2 日

[11] 公开号 CN 1371923A

[22] 申请日 2002.3.4 [21] 申请号 02104273. X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 金国新 诸海滨 刘长坤 汤光荣

权利要求书 5 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 高分子化含硅桥基茂金属的双活性中心  
烯烃聚合催化剂的制备方法

[57] 摘要

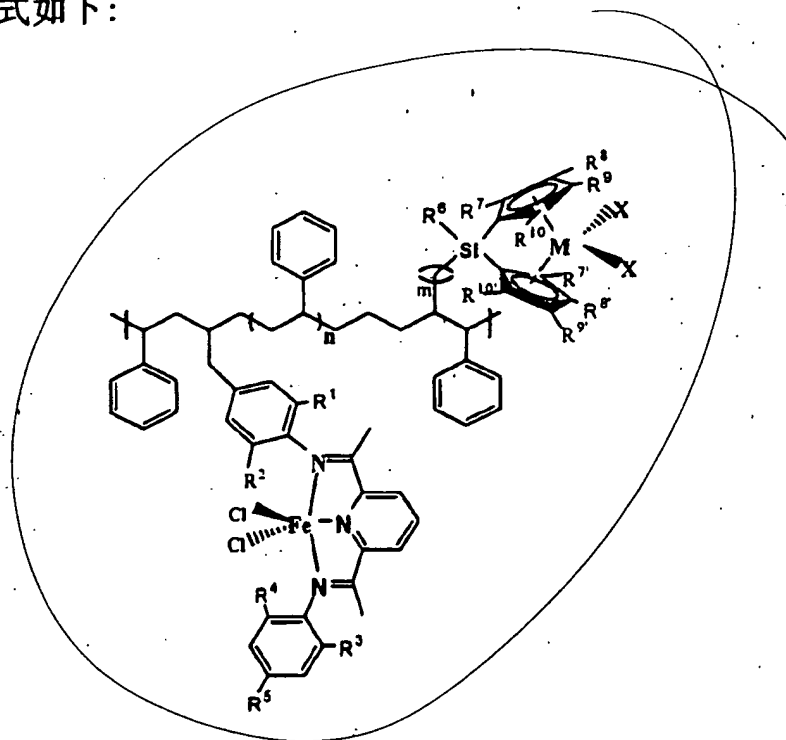
本发明属于高分子化含有硅桥基茂金属的双活性中心烯烃聚合 催化剂的合成及其催化乙烯聚合的反应。催化剂由 A 和 B 两组分组成, A 组分表达式为  $[P(ComM-co-S-co-ComFe)]$ , P 表示共聚物, S 为聚苯乙烯, co 表示共聚, ComM 表示含硅桥基茂金属催化剂, ComFe 表示铁系催化剂。B 组分为甲基铝氧烷(MAO)或改进甲基铝氧烷(MMAO)。这类催化剂催化乙烯聚合具有较高的催化活性, 适合于气相和淤浆聚合工艺, 聚合物具有独特的性质。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一类高分子化合物含有硅桥基茂金属的双活性中心烯烃聚合催化剂由 A 和 B 两组分组成, A 组分表达式为  $[P(Com M-co-S-co-Com Fe)]$ , P 表示共聚物, S 为聚苯乙烯, co 表示共聚, Com M 表示硅桥联茂金属催化剂, Com Fe 表示铁系催化剂, B 组分为甲基铝氧烷(MAO)或改进甲基铝氧烷(MMAO);

其结构式如下:

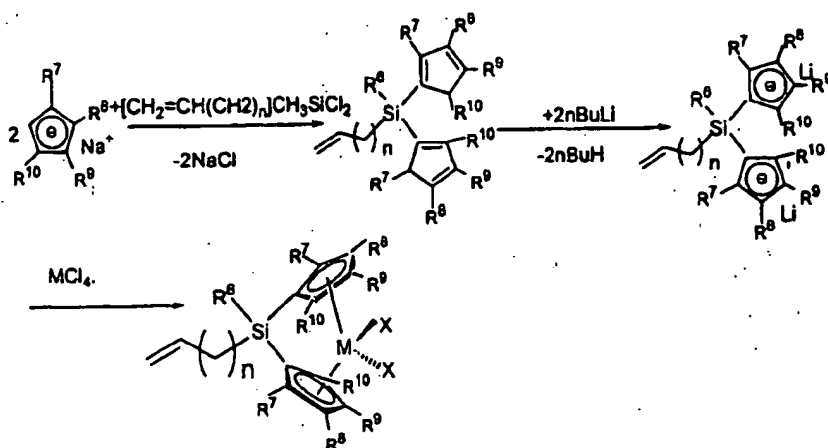


其中  $R_1, R_2, R_3, R_4$  分别为 H,  $CH_3$ ,  $i-Pr$ ,  $t-Bu$  其中之一;  $R_5$  为 H 或烯丙基; X 为 Cl 或 Br;  $m = 0-4$ , M 为 Ti, Zr 或 Hf; X 为 Cl 或 Br;  $R^6$  为 Me, Et 或 Ph;  $R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$  为 H, Me 或  $t-Bu$ ;

1). 硅桥含烯烃基团茂金属催化剂 Com M 的制备:

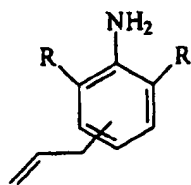
首先由取代环戊二烯和钠反应制备出取代环戊二烯基钠盐, 由摩

尔比为 2:1 取代环戊二烯基钠盐与硅桥联试剂反应, 然后和二倍摩尔量的  $n\text{BuLi}$  反应生成二锂盐, 再与等摩尔的  $\text{MCl}_4$  反应, 产率: 40%-50%, 其制备反应过程如下:



## 2). 烯烃基芳胺的制备

其结构式为:

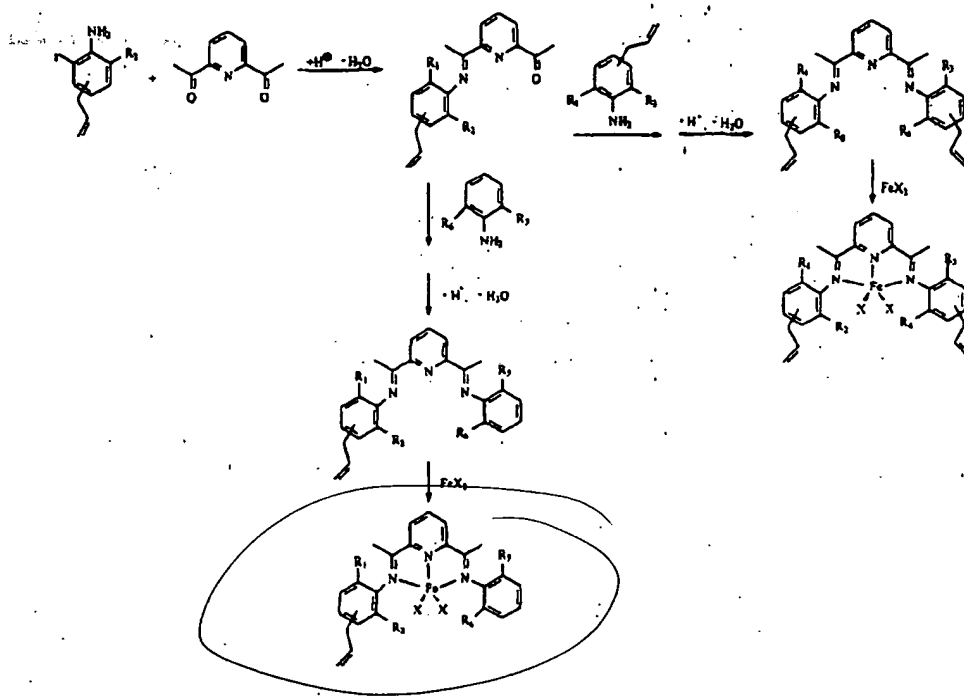


R 为 H, Me, *i*-Pr 或 *t*-Bu 其中之一;

芳胺和烯烃基氯或烯烃基溴按物质的量比 2: 1 加热反应得 N-烯烃基芳胺, 产率 30.0-84.3%, N-烯烃基芳胺和过量  $\text{ZnCl}_2$  在甲苯溶剂中加热回流发生重排反应生成 4-烯烃基芳胺或 2-烯烃基芳胺, 产率 25.2-70.9%;

### 3). 烯烃基铁系催化剂 Com Fe 的制备

首先 2,6-二乙酰基吡啶与烯烃基胺进行两步酸催化的缩合反应制备出吡啶二亚胺配体, 如果该配体结构对称则两步缩合反应可以一步完成, 此时胺与 2,6-二乙酰基吡啶摩尔比为 2:1; 由已制备得的吡啶二亚胺配体与  $\text{FeX}_2$  反应即制得含烯烃基的吡啶双亚胺化合物, 产率 90-95%, 其制备反应过程如下:



其中  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  分别为 H,  $\text{CH}_3$ ,  $i\text{-Pr}$  或  $t\text{-Bu}$ ;  $X$  为 Cl 或 Br;

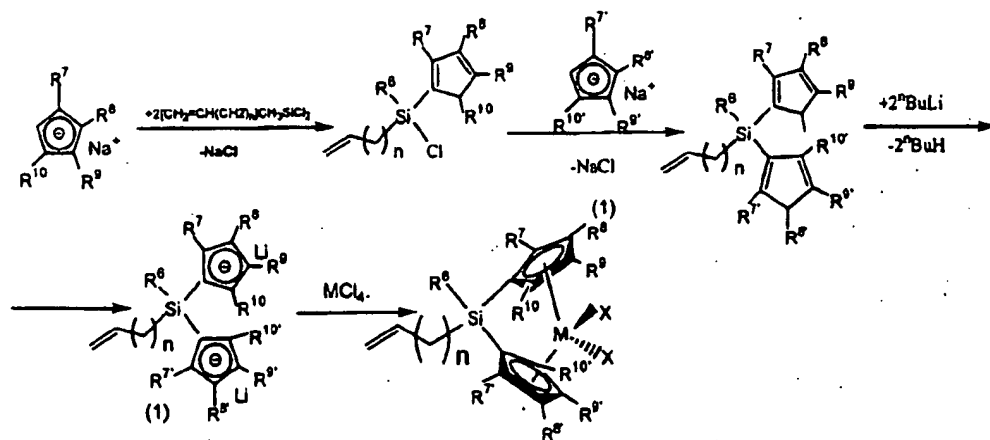
### 4). 高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备

在无水无氧条件下, 将硅桥含烯烃基的茂金属催化剂 Com M, 含有烯烃基的铁系催化剂 Com Fe, 苯乙烯, 偶氮二异丁腈, 依次加入到干燥的甲苯中混合均匀, 然后在水浴中共聚, 用正己烷作沉淀剂, 得共聚物的固体粉末, 再用正己烷洗涤三次, 烘干;

### 5). 催化乙烯聚合反应

乙烯聚合在无水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯 50-500mL, 甲基铝氧烷(MAO)或改进甲基铝氧烷(MMAO), 高分子化双活性中心催化剂  $Al/(Fe+M) = 350-2200$ , 乙烯 1-20atm, 于 0-60℃ 反应 1 小时, 用含重量比为 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 将所得产物过滤, 用乙醇洗涤, 于 40℃ 真空干燥 24 小时。

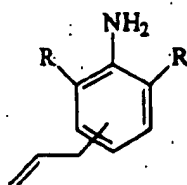
2. 如权利要求 1 所述的高分子化含硅桥基茂金属的双活性中心烯烃聚合催化剂的制备方法, 其特征在于所述的硅桥含烯基团茂金属催化剂 Com M 的制备, 先由摩尔比为 1:2 的一种取代环戊二烯基钠盐与硅试剂反应, 再与另一种取代环戊二烯基钠盐等摩尔反应生成硅桥联配体, 然后与二倍摩尔量的  $nBuLi$  反应生成配体二锂盐, 接着与等摩尔的  $MCl_4$  反应, 产率: 40%-50%, 其制备反应过程如下:



3. 一种制备权利要求 1 所述的高分子化含硅桥基茂金属的双活性中心烯烃聚合催化剂中 Com Fe 的方法, 包括:

在甲酸、乙酸、 $CF_3COOH$  和盐酸的催化下, 在酸和醇溶剂体系中 2,6-二乙酰基吡啶与下式所示的烯基取代芳胺的缩合反应

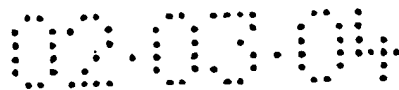
02.03.04



4. 如权利要求 1 所述的高分子化含硅桥基茂金属的双活性中心烯烃聚合催化剂的制备方法, 其特征在于所述乙烯聚合在无水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯 50-500mL, 甲基铝氧烷。

5. 如权利要求 1 所述的高分子化含硅桥基茂金属的双活性中心烯烃聚合催化剂的制备方法, 其特征在于所述乙烯聚合在无水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯 50-500mL, 改进甲基铝氧烷(MMAO)。

6. 一种生产聚乙烯的方法, 其中包括使用权利要求 1 所示的高分子化含硅桥基茂金属的双活性中心烯烃聚合催化剂 A 组分的合成步骤。



## 说明书

---

### 高分子化含硅桥基茂金属的双活性中心烯烃聚合 催化剂的制备方法

#### 技术领域:

本发明属于高分子化含硅桥基茂金属的双活性中心烯烃聚合催化剂的制备方法。

#### 背景技术:

烯烃聚合催化剂是聚烯烃工业的核心, 其发展从传统的 Ziegler-Natta 催化剂, 茂金属催化剂到后过渡金属催化剂经历了三个阶段, 茂金属催化剂和现在正成为研究热点的后过渡金属催化剂有着各自不同的特点, 如何将两类催化剂的优点结合起来, 制备结构和性能新颖的聚烯烃材料将成为一个新的研究方向。中国专利 98125651.1, 1998; 00121820.4, 2000 分别公开适用于单一金属中心催化剂的高分子负载化的方法。中国专利 01140471.X 则提供了高分子双活性中心烯烃聚合催化剂的制备方法, 将非桥联的茂金属催化剂和铁系后过渡金属催化剂同时连接到高分子载体。

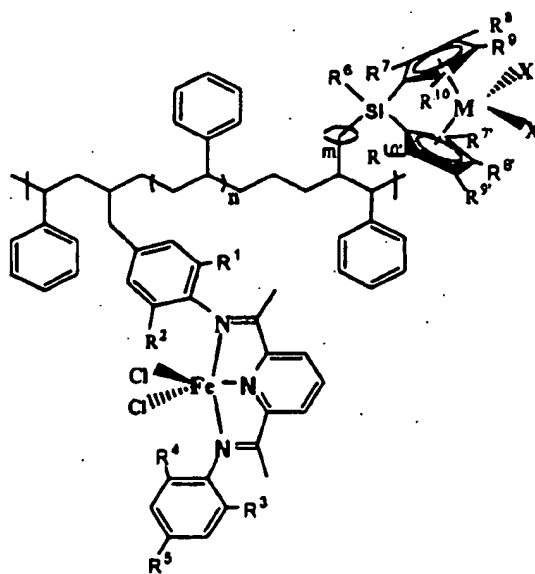
#### 发明内容:

本发明的一个目的是提供一种高分子化含硅桥基茂金属的双活性中心烯烃聚合催化剂, 另一目的是提供一种高分子化含硅桥基茂金属的双活性中心烯烃聚合催化剂的制备方法, 本发明的第三个目的是提供一种高分子化含硅桥基茂金属的双活性中心烯烃聚合催化剂在

烯烃聚合中的应用。本发明将硅桥含烯烃基的茂金属化合物和含有烯烃基的铁系吡啶双亚胺化合物与苯乙烯在引发剂的作用下将金属化合物共聚连接到高分子链上形成高分子化负载的双活性中心烯烃聚合催化剂。该类催化剂结构中有两个活性中心，在催化烯烃聚合时这两个活性中心同时发生催化作用，并且相互协作，使得所得聚烯烃产品具有独特的性能。

本发明制备的催化剂由A和B两组分组成，A组分表达式为 $[P(Com\ M-co-S-co-Com\ Fe)]$ ，P表示共聚物，S为聚苯乙烯，co表示共聚，Com M表示硅桥联茂金属催化剂，Com Fe表示铁系催化剂，B组分为甲基铝氧烷(MAO)或改进甲基铝氧烷(MMAO)。

本发明A组分的结构式如下：



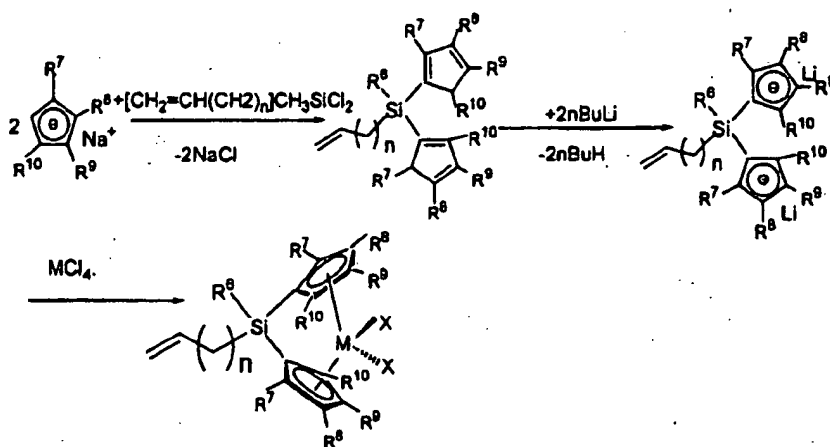


其中  $R_1, R_2, R_3, R_4$  分别为 H,  $CH_3$ ,  $i\text{-Pr}$ ,  $t\text{-Bu}$  其中之一;  $R_5$  为 H 或烯丙基; X 为 Cl 或 Br;  $m = 0-4$ , M 为 Ti, Zr 或 Hf; X 为 Cl 或 Br;  $R^6$  为 Me, Et 或 Ph;  $R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$  为 H, Me,  $t\text{-Bu}$  或  $SiMe_3$ ;

### 1) :硅桥含烯烃基团茂金属催化剂 Com M 的制备:

#### (a) 均配型硅桥联茂金属催化剂的制备

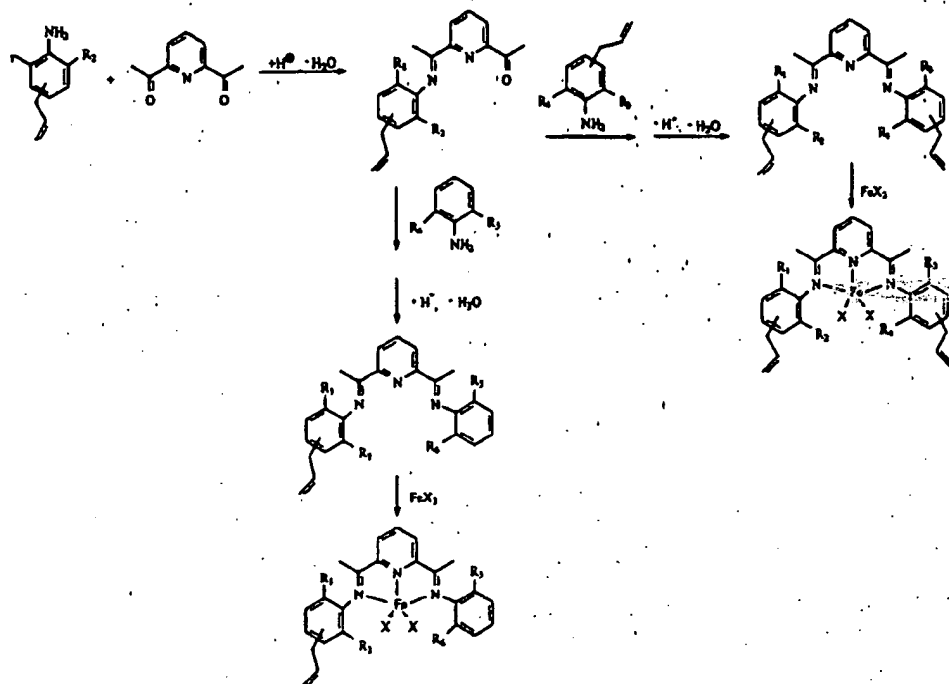
首先由取代环戊二烯和钠反应制备出相应的取代环戊二烯基钠盐, 由摩尔比为 2:1 取代环戊二烯基钠盐与相应的硅桥联试剂反应, 然后和二倍摩尔量的  $n\text{BuLi}$  反应生成二锂盐, 再与等摩尔的  $MCl_4$  反应, 产率: 40%-50%, 其制备反应过程如下:



#### (b) 混配型的硅桥联茂金属催化剂的制备

先由摩尔比为 1:2 的一种取代环戊二烯基钠盐与相应的硅试剂反应, 然后再与另一种取代环戊二烯基钠盐等摩尔反应生成相应的硅桥联配体, 然后与二倍摩尔量的  $n\text{BuLi}$  反应生成相应的配体二锂盐, 接

应可以一步完成, 此时胺与 2,6-二乙酰基吡啶摩尔比为 2:1。由已制备得的吡啶二亚胺配体与  $\text{FeX}_2$  反应即可制得含烯烃基的吡啶双亚胺化合物, 产率 90-95%。其制备反应过程如下:



其中  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  分别为 H,  $\text{CH}_3$ ,  $i\text{-Pr}$  或  $t\text{-Bu}$ ; X 为 Cl 或 Br。

#### 4). 高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备

在无水无氧条件下, 将硅桥含烯烃基的茂金属催化剂 Com M, 含有烯烃基的铁系催化剂 Com Fe, 苯乙烯, 偶氮二异丁腈, 依次加入到干燥的甲苯中混合均匀, 然后在水浴中共聚, 用正己烷作沉淀剂, 得共聚物的固体粉末, 再用正己烷洗涤三次, 烘干即可。

#### 5). 催化乙烯聚合反应

乙烯聚合在无水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲

苯 50-500mL, 甲基铝氧烷(MAO)或改进甲基铝氧烷(MMAO), 高分子化双活性中心催化剂  $Al/(Fe+M) = 350-2200$ , 乙烯 1-20atm, 于 0-60℃ 反应 1 小时, 用含重量比为 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 将所得产物过滤, 用乙醇洗涤数次, 于 40℃ 真空干燥 24 小时。

具体实施方式如下:

实施例 1: 硅桥含烯烃基团的茂金属催化剂  $C_{13}H_{14}SiZrCl_2$  的制备

环戊二烯基钠 15.32 mmol 溶于  $Et_2O$  中, 与乙烯基甲基二氯硅烷 7.66 mmol 反应过夜。之后室温下加入 15.32 mmol  $n-BuLi$  己烷溶液, 反应 24 h 形成二锂盐。将二锂盐转移到 7.66 mmol  $ZrCl_4$  的  $Et_2O$  溶液中, 室温下反应 48 h。真空抽除溶剂, 甲苯萃取, 过滤, 滤液冷冻结晶即到产物  $C_{13}H_{14}SiZrCl_2$  0.828g, 产率 30%。

实施例 2: 硅桥含烯烃基团的茂金属催化剂  $C_{14}H_{16}SiZrCl_2$  的制备

环戊二烯基钠 13.76 mmol 溶于 50 mL DME 中, 室温下加入烯丙基甲基二氯硅烷 6.88 mmol 反应过夜。之后室温下加入 13.76 mmol  $n-BuLi$  己烷溶液, 反应 24 h 形成二锂盐。将二锂盐转移到 6.88 mmol  $ZrCl_4$  的 DME 溶液中, 室温下反应 48 h。真空抽除溶剂, 甲苯萃取, 过滤, 滤液冷冻结晶即到产物  $C_{14}H_{16}SiZrCl_2$  1.287g, 产率 50%。

实施例 3: 硅桥含烯烃基团的茂金属催化剂  $C_{13}H_{24}SiHfCl_2$  的制备

2, 4-二甲基环戊二烯基钠 15.32 mmol 溶于 DME(乙二醇二甲醚)中, 与乙烯基乙基二氯硅烷 7.66 mmol 反应过夜。-78℃ 下加入 15.32 mmol  $n-BuLi$  己烷溶液, 室温下反应 24 h 形成二锂盐。将二锂盐转移到

7.66 mmol  $\text{HfCl}_4$  的 DME 溶液中,  $70^\circ\text{C}$  反应 48 h。真空抽除溶剂, 甲苯萃取, 过滤, 滤液冷冻结晶即到产物  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{SiHfCl}_2$  1.625g, 产率 41%。

实施例 4 : 硅桥含烯炔基团的茂金属催化剂  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{SiTiBr}_2$  的制备

环戊二烯基钠 6.88 mmol 溶于 50 mL THF 中与烯己基苯基二氯硅烷 13.76 mmol 反应过夜, 真空抽除溶剂和过量烯己基苯基二氯硅烷, 然后加入 6.88 mmol 叔丁基环戊二烯基钠反应 12h,  $-78^\circ\text{C}$  加入 13.76 mmol  $\text{BuLi}$  己烷溶液, 室温下反应 24 h 形成二锂盐, 然后与 6.38mmol  $\text{TiBr}_4$  的 THF 溶液反应 48h, 抽除溶剂, 萃取, 冷冻结晶即得产物  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{SiTiBr}_2$  1.277g, 产率 32%。

实施例 5 : 烯炔基芳胺的制备

2,6-二异丙基苯胺 0.2mol 和烯丙基氯 0.1mol 加热回流 10 小时, 冷却放置 12 小时后, 倾入 400mL 水中, 加入氢氧化钠使溶液呈碱性, 乙醚萃取, 真空减压蒸馏得 N-烯丙基苯胺 18.33g, 产率 84.3%。以 100mL 甲苯为溶剂加入 N-烯丙基苯胺 0.084mol 和过量  $\text{ZnCl}_2$ , 氩气氛下回流 5 小时, 冷却倾入氢氧化钠的水溶液中, 分离有机层, 下层不溶物溶于热的浓盐酸中后再倾入上述碱溶液中乙醚萃取合并有机层, 无水硫酸镁干燥, 真空浓缩后减压蒸馏得 4-烯丙基苯胺 12.92g。产率 70.9%。

实施例 6 : 烯炔基芳胺的制备

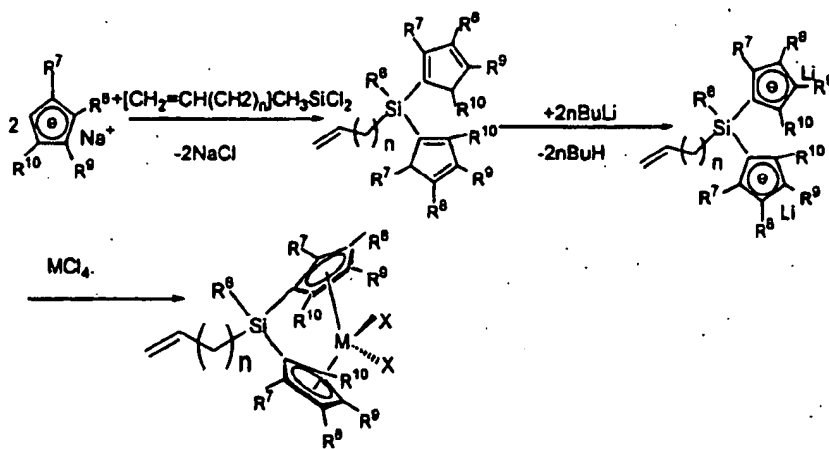
苯胺 0.24mol 和烯丙基溴 0.12mol 加热回流 8 小时, 冷却放置 10 小时后, 倾入 200mL 水中, 加入氢氧化钠使溶液呈碱性, 乙醚萃取, 真空减压蒸馏得 N-烯丙基苯胺 8.645g, 产率 54.17%。以 200mL

其中  $R_1, R_2, R_3, R_4$  分别为 H,  $CH_3$ ,  $i\text{-Pr}$ ,  $t\text{-Bu}$  其中之一;  $R_5$  为 H 或烯丙基;  $X$  为 Cl 或 Br;  $m = 0-4$ ,  $M$  为 Ti, Zr 或 Hf;  $X$  为 Cl 或 Br;  $R^6$  为 Me, Et 或 Ph;  $R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$  为 H, Me,  $t\text{-Bu}$  或  $SiMe_3$ ;

### 1) : 硅桥含烯烃基团茂金属催化剂 Com M 的制备:

#### (a) 均配型硅桥联茂金属催化剂的制备

首先由取代环戊二烯和钠反应制备出相应的取代环戊二烯基钠盐, 由摩尔比为 2:1 取代环戊二烯基钠盐与相应的硅桥联试剂反应, 然后和二倍摩尔量的  $n\text{BuLi}$  反应生成二锂盐, 再与等摩尔的  $MCl_4$  反应, 产率: 40%-50%, 其制备反应过程如下:



#### (b) 混配型的硅桥联茂金属催化剂的制备

先由摩尔比为 1:2 的一种取代环戊二烯基钠盐与相应的硅试剂反应, 然后再与另一种取代环戊二烯基钠盐等摩尔反应生成相应的硅桥联配体, 然后与二倍摩尔量的  $n\text{BuLi}$  反应生成相应的配体二锂盐, 接

以甲醇为溶剂，甲酸为催化剂，2-特丁基-4-烯丙基苯胺，2.6-二甲基苯胺与2.6-二乙酰基吡啶缩合反应生成三齿吡啶二亚胺配体  $C_{30}H_{35}N_3$ 。Com Fe 的制备在无氧无水及高纯氩气保护条件下进行。以 THF 40mL 为溶剂，该吡啶二亚胺配体 1.51mmol 与  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  1.44mmol 室温搅拌 3 小时，得蓝色溶液，真空浓缩，加正己烷沉淀出蓝色粉末，过滤，真空干燥得  $C_{30}H_{35}N_3FeCl_2$  0.731g，产率 90%。

#### 实施例 10：烯烷基铁系催化剂 Com Fe 的制备

以甲醇为溶剂，甲酸为催化剂，2-烯丙基苯胺与2.6-二乙酰基吡啶缩合反应生成三齿吡啶二亚胺配体  $C_{27}H_{27}N_3$ 。Com Fe 的制备在无氧无水及高纯氩气保护条件下进行。以 THF 35mL 为溶剂，该吡啶二亚胺配体 2.27mmol 与  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  2.16mmol 室温搅拌 2.5 小时，得蓝色溶液，真空浓缩，加正己烷沉淀出蓝色粉末，过滤，真空干燥得  $C_{27}H_{27}N_3FeCl_2$  1.044g，产率 93%。

#### 实施例 11：高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备

在无氧无水条件下，将实施例 1 制备的硅桥联茂金属催化剂  $C_{13}H_{14}SiZrCl_2$  1.5mmol，实施例 8 制备铁系催化剂  $C_{30}H_{47}N_3FeCl_2$  0.4mmol，苯乙烯 10mL，偶氮二异丁腈 1.0wt%，依次加入到干燥的甲苯中混合均匀，然后在 80℃ 的水浴中共聚 12 小时后，冷却至室温，离心，上层清液用正己烷作沉淀剂，得固体粉末，再用正己烷洗涤三次，烘干即可。测定锆含量为 1.75wt%，铁含量为 0.467wt%。

#### 实施例 12：高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备

在无水无氧条件下，将实施例 2 制备的硅桥联茂金属催化剂  $C_{14}H_{16}SiZrCl_2$  1.0mmol，实施例 8 制备的铁系催化剂  $C_{30}H_{35}N_3FeCl_2$  0.04mmol，苯乙烯 10mL，偶氮二异丁腈 1.0wt%，依次加入到干燥的甲苯中混合均匀，然后在 80℃ 的水浴中共聚 12 小时后，冷却至室温，离心，上层清液用正己烷作沉淀剂，得固体粉末，再用正己烷洗涤三次，烘干即可。测定锆含量为 1.88wt%，铁含量为 0.095wt%。

#### 实施例 13：高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备

在无水无氧条件下，将实施例 3 制备的硅桥联茂金属催化剂  $C_{18}H_{24}SiHfCl_2$  2.0mmol，实施例 9 制备铁系催化剂  $C_{30}H_{35}N_3FeCl_2$  0.5mmol，苯乙烯 10mL，偶氮二异丁腈 1.0wt%，依次加入到干燥的甲苯中混合均匀，然后在 80℃ 的水浴中共聚 12 小时后，冷却至室温，离心，上层清液用正己烷作沉淀剂，得固体粉末，再用正己烷洗涤三次，烘干即可。测定铪含量为 1.82wt%，铁含量为 0.560wt%。

#### 实施例 14：高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备

在无水无氧条件下，将实施例 4 制备的硅桥联茂金属催化剂  $C_{26}H_{32}SiTiBr_2$  0.6mmol，实施例 10 制备铁系催化剂  $C_{27}H_{27}N_3FeCl_2$  0.3mmol，苯乙烯 10mL，偶氮二异丁腈 1.0wt%，依次加入到干燥的甲苯中混合均匀，然后在 80℃ 的水浴中共聚 12 小时后，冷却至室温，离心，上层清液用正己烷作沉淀剂，得固体粉末，再用正己烷洗涤三次，烘干即可。测定钛含量为

0.458wt%, 铁含量为 0.516wt%。

#### 实施例 15 : 乙烯聚合

乙烯聚合在无水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯 50mL, 甲基铝氧烷, 实施例 11 制备的高分子化双活性中心催化剂 0.011g,  $Al/(Fe+Zr) = 367$ , 乙烯 1atm, 于 18°C 反应 1 小时, 用含重量比为 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 将所得产物过滤, 用乙醇洗涤数次, 于 40°C 真空干燥 24 小时得聚乙烯 0.440g。

#### 实施例 16 : 乙烯聚合

乙烯聚合在无水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯 200mL, 改进甲基铝氧烷, 实施例 11 制备的高分子化双活性中心催化剂 0.011g,  $Al/(Fe+Zr)=1467$ , 乙烯 4atm, 于 50°C 反应 1 小时, 用含重量比为 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 将所得产物过滤, 用乙醇洗涤数次, 于 40°C 真空干燥 24 小时得聚乙烯 31.03g。

#### 实施例 17: 乙烯聚合

乙烯聚合在无水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯 100mL, 改进甲基铝氧烷, 实施例 12 制备的高分子化双活性中心催化剂 0.013g,  $Al/(Fe+Zr)=2200$ , 乙烯 1atm, 于 0°C 反应 1 小时, 用含重量比为 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 将所得产物过滤, 用乙醇洗涤数次, 于 40°C 真空干燥 24 小时得聚乙烯 1.746g。



### 实施例 18: 乙烯聚合

乙烯聚合在无水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯 500mL, 甲基铝氧烷, 实施例 12 制备的高分子化双活性中心催化剂 0.013g,  $Al/(Fe+Zr) = 1833$  乙烯 4atm, 于 60℃ 反应 1 小时, 用含重量比为 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 将所得产物过滤, 用乙醇洗涤数次, 于 40℃ 真空干燥 24 小时得聚乙烯 10.79g。

### 实施例 19 : 乙烯聚合

乙烯聚合在无水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯 200mL, 甲基铝氧烷, 实施例 13 制备的高分子化双活性中心催化剂 0.020g,  $Al/(Fe+Hf) = 1700$  乙烯 8atm, 于 45℃ 反应 1 小时, 用含重量比为 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应; 将所得产物过滤, 用乙醇洗涤数次, 于 40℃ 真空干燥 24 小时得聚乙烯 20.58g。

### 实施例 20 : 乙烯聚合

乙烯聚合在无水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯 300mL, 甲基铝氧烷, 实施例 14 制备的高分子化双活性中心催化剂 0.013g,  $Al/(Fe+Ti) = 2200$  乙烯 20atm, 于 25℃ 反应 1 小时, 用含重量比为 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 将所得产物过滤, 用乙醇洗涤数次, 于 40℃ 真空干燥 24 小时得聚乙烯 19.59g。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**